

**ALUMINATE FLUORESCENT MATERIAL AND FLUORESCENT LAMP PRODUCED BY USING THE SAME**

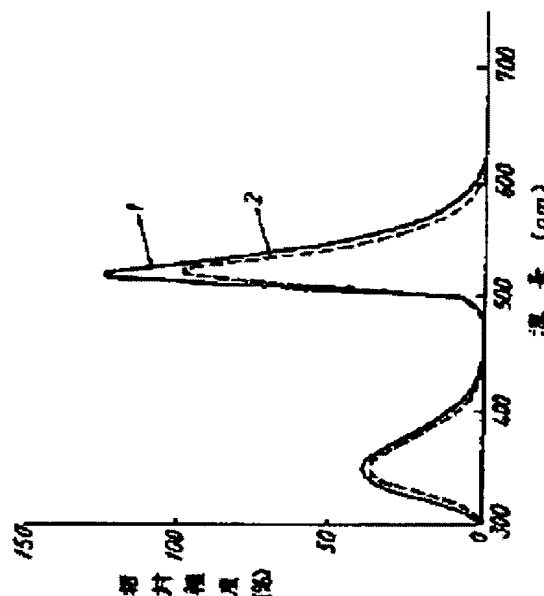
**Patent number:** JP4239588  
**Publication date:** 1992-08-27  
**Inventor:** IWAMA KATSUAKI; AZUMA TORU  
**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRONICS CORP  
**Classification:**  
- **International:** C09K11/80; H01J61/44  
- **European:**  
**Application number:** JP19910005586 19910122  
**Priority number(s):** JP19910005586 19910122

Report a data error here

**Abstract of JP4239588**

**PURPOSE:** To keep high color purity and suppress the lowering of luminance through the life of a fluorescent material.

**CONSTITUTION:** An aluminate fluorescent material expressed by the general formula  $(\text{Ln}, \text{Ce})(\text{Mg}, \text{M}, \text{Mn})\text{Al}_2\text{zO}_{2.5+3z}$  (Ln is one or more elements selected from La, Y and Gd; M is one or more elements selected from Ba, Sr and Ca;  $4.5 \leq z \leq 15$ ) and a fluorescent lamp having a fluorescent film composed of the fluorescent material on the inner surface of a glass tube.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-239588

(43) 公開日 平成4年(1992)8月27日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/80	C P M	6917-4H		
H 0 1 J 61/44	N	8019-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2 (全 5 頁)

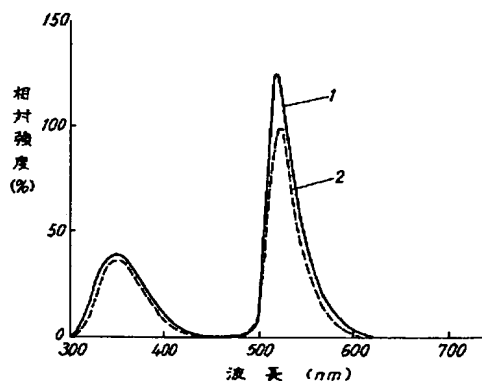
(21) 出願番号	特願平3-5586	(71) 出願人	000005843 松下電子工業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成3年(1991)1月22日	(72) 発明者	岩間 克昭 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子工業株式会社内
		(72) 発明者	東 亨 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電子工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 アルミン酸塩蛍光体およびこれを用いた蛍光ランプ

(57) 【要約】

【目的】 良好な色純度と寿命中を通じての輝度低下を抑制する。

【構成】 一般式が  $(L_n, Ce)(Mg, M, Mn)Al_2O_{3-z}$  (ただし、 $L_n$ はLa, YおよびGdの中から選ばれる少なくとも一種の元素、MはBa, SrおよびCaの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $z$ は4.  $5 \leq z \leq 15$ なる条件を満たす数である) で表されるアルミン酸塩蛍光体およびこの蛍光体からなる蛍光体膜をガラス管内面に備えた蛍光ランプ。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式：(Ln, Ce) (Mg, M, Mn) Al<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub> (ただし、LnはLa, YおよびGdの中から選ばれる少なくとも一種の元素、MはBa, SrおよびCaの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、zは4.5 ≤ z ≤ 15なる条件を満たす数である) で表されることを特徴とするアルミン酸塩蛍光体。

【請求項2】一般式：(Ln, Ce) (Mg, M, Mn) Al<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub> (ただし、LnはLa, YおよびGdの中から選ばれる少なくとも一種の元素、MはBa, SrおよびCaの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、zは4.5 ≤ z ≤ 15なる条件を満たす数である) で表されるアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光体膜を管内面に備えたことを特徴とする蛍光ランプ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は低圧水銀放電の紫外線により緑色に発光するアルミン酸塩蛍光体およびこれを用いた蛍光ランプに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、屋外でも使用できる大型カラー映像表示装置が開発され、その普及が進んでいる。このような大型ディスプレイの画素等に使用される平面発光形の変色蛍光ランプが特開昭61-55851号公報および特開平2-129847号公報に示されている。これらの変色蛍光ランプは大型ディスプレイの画素とするために、G(緑色)、R(赤色)、B(青色)に発光する蛍光体をそれぞれ単色発光させる一つまたは複数組の絵素で構成されている。これらの蛍光体のうちでG成分蛍光体としては、たとえばテルビウム付活セリウムマグネシウムアルミネート(以下、CATと略す)が使用されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】図3に示すように、従来の大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプに使用されるG成分蛍光体としては、CATで代表されるように3価のテルビウムによる発光を利用しているため、緑色の色純度が満足なものでなく、一般のカラーテレビに比べてディスプレイ装置としての色再現範囲が狭いという問題があり、その改善が望まれていた。図3において、R成分蛍光体は3価のユーロピウムで付活されたイットリウムオキサイド、B成分蛍光体は2価のユーロピウムで付活されたバリウムマグネシウムアルミネートである。緑色発光の色純度が良い蛍光体としては2価のマンガンの発光が適しており、蛍光ランプ用としては、2価のマンガンの付活ケイ酸亜鉛、2価のユーロピウムおよびマンガンの付活されたバリウムマグネシウムアルミネート、および2価のマンガンの付活されたセリウムマグネシウムアルミネート等が知られている。上記大型ディスプレイ用の蛍光ランプは通常高負荷点灯される

(2)

特開平4-239588

2

ため、2価のマンガンの付活ケイ酸亜鉛と2価のユーロピウムおよびマンガンの付活されたバリウムマグネシウムアルミネートの場合は寿命中の輝度維持率が劣っており、2価のマンガンの付活されたセリウムマグネシウムアルミネートの場合は寿命中の輝度維持率は良好であるが、輝度そのものが低いという欠点があった。

【0004】本発明は大型ディスプレイ用などの高負荷条件で点灯される蛍光ランプに用いられる蛍光体において、良好な色純度と寿命中を通じて輝度低下の少ないアルミン酸塩蛍光体およびこれを用いた蛍光ランプを提供するものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】このような問題を解決するために、本発明のアルミン酸塩蛍光体は、一般式：(Ln, Ce) (Mg, M, Mn) Al<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub> (ただし、LnはLa, YおよびGdの中から選ばれる少なくとも一種の元素、MはBa, SrおよびCaの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、zは4.5 ≤ z ≤ 15なる条件を満たす数である) で表されるものである。

20

【0006】また、本発明の蛍光ランプは、一般式：(Ln, Ce) (Mg, M, Mn) Al<sub>2</sub>O<sub>3.5</sub> (ただし、LnはLa, YおよびGdの中から選ばれる少なくとも一種の元素、MはBa, SrおよびCaの中から選ばれる少なくとも一種の元素であり、zは4.5 ≤ z ≤ 15なる条件を満たす数である) で表されるアルミン酸塩蛍光体からなる蛍光体膜を管内面に備えたものである。

## 【0007】

30

【作用】本発明のアルミン酸塩蛍光体は、前記一般式で示されるように3価のセリウムの一部を他の希土類元素Lnで置き換えるとともに、2価のマグネシウムの一部をバリウム、ストロンチウムおよびカルシウムの中から選ばれる少なくとも一種の元素で置き換えてあるため、2価のマンガンの発光が顕著に向上し、従来の2価のマグネシウムだけの場合に比べて輝度が向上する。また、蛍光ランプに適用した場合にも前記一般式で示されるように3価のセリウムの位置を他の希土類元素Lnで置き換えることにより安定化を図っているため、寿命中を通じて輝度低下の少ない特性が得られる。

【0008】以下、本発明の実施例について説明する。

## 【0009】

【実施例】図1は本発明にかかるアルミン酸塩蛍光体(La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>)(Mg<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>)Al<sub>1.1</sub>O<sub>3.9</sub>の254nm紫外線励起による発光スペクトルを従来のLaおよびBaを含まないCe(Mg<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>)Al<sub>1.1</sub>O<sub>3.9</sub>のものと比較して示したものである。図1から明らかなように、本発明にかかる蛍光体では517nm付近の2価のマンガンの発光が著しく向上することが見いだされた。また、図2は(La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>)(Mg

50

3

0.6 Ba<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.20</sub>) Al<sub>1.5</sub>O<sub>2.5</sub>で表される本発明にかかる蛍光体の254nm紫外線励起による発光の色度点Pを従来の大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプに用いられているCAT, YOXおよびBAMのものとともx, y座標上に示したものである。図2においてG, RおよびBは一般のカラーテレビに用いられているNTSC方式の色度座標である。さらに、本発明にかかる蛍光体の発光の色度点は3価のセリウムを置き換える元素Lnおよび2価のマグネシウムの一部を置き換える元素Mの種類によらず、ほぼ同等の色純度を示すことを確認した。すなわち、図2から本発明にかかる蛍光体の色純度は良好であり、従来の例えばYOXおよびBAMと組み合わせることにより一般のカラーテレビと同等の色再現を実現していることがわかる。

【0010】本発明にかかるアルミン酸塩蛍光体は、以下の製造方法により得ることができる。

【0011】蛍光体原料にはセリウム源として酸化セリウム、硝酸第1セリウムなどのセリウム化合物の中より選ばれる化合物の少なくとも一種、セリウムの一部を置き換える元素が、例えばランタンの場合はランタン源として酸化ランタン、炭酸ランタン、フッ化ランタン等のランタン化合物の中より選ばれる少なくとも一種、イットリウムの場合は酸化イットリウム、フッ化イットリウム等のイットリウム化合物の中から選ばれる少なくとも一種、ガドリニウムの場合は酸化ガドリニウム、硝酸ガドリニウム等のガドリニウム化合物の中から選ばれる少なくとも一種、マグネシウム源としては塩基性炭酸マグネシウム、フッ化マグネシウム等のマグネシウム化合物の中より選ばれる化合物の少なくとも一種、マグネシウムの一部を置き換える元素として、例えばバリウムの場合にはバリウム源として炭酸バリウム、酸化バリウム、フッ化バリウム等のバリウム化合物の中より選ばれる化合物の少なくとも一種、マンガン源として炭酸マンガン等のマンガン化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種、アルミニウム源として酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物の中から選ばれる化合物の少なくとも一種を用いる。これらの原料を所定量秤量し、十分に混合する。この混合物をろつぽに入れて空气中、1200～1600℃で2～4時間焼成する。得られた焼成物を粉砕後、ろつぽに再び入れ、還元\*

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Ce<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O  
MgO  
BaCO<sub>3</sub>  
MnCO<sub>3</sub>  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
MgF<sub>2</sub>

上記原料を用い実施例1と同様の処理により蛍光体を得た。得られた蛍光体の組成は(Y<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>)(Mg<sub>0.85</sub>Ba<sub>0.05</sub>Mn<sub>0.10</sub>)Al<sub>1.5</sub>O<sub>2.5</sub>であった。

(3)

特開平4-239588

4

\*雰囲気において1400～1600℃で2～4時間焼成する。焼成物を粉砕、水洗等の処理を行い、本発明の緑色発光アルミン酸塩蛍光体を得た。

【0012】上記本発明にかかる蛍光体の製造方法において、アルミン酸塩蛍光体に用いられるフラックス材料としてよく知られているフッ化アルミニウムやフッ化マグネシウム等のフッ化物またはホウ酸や酸化ホウ素等の添加は適当量であれば輝度向上に効果的であることが認められた。一方、蛍光ランプによる試作評価は大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプによる評価が一般的でないため、蛍光ランプとしては管壁負荷の最も高いFCL30/28ランプを用いることとした。

【0013】以下、実施例1、実施例2および実施例3について述べる。

#### 実施例1

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	モル
CeO <sub>2</sub>	0.80	モル
Mg(OH) <sub>2</sub>	0.60	モル
BaCO <sub>3</sub>	0.20	モル
MnCO <sub>3</sub>	0.20	モル
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.50	モル

上記原料を十分に混合し、空气中において1300℃で3時間焼成する。得られた焼成物を粉砕混合後、還元性雰囲気において1500℃で4時間焼成し粉砕、水洗、混合して蛍光体を得た。得られた蛍光体の組成は(La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>)(Mg<sub>0.8</sub>Ba<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>)Al<sub>1.1</sub>O<sub>1.9</sub>であった。この蛍光体をガラス管内面に塗布し、FCL30/28ランプを作製した。このランプの輝度は、比較として焼成した従来知られている蛍光体であるCe(Mg<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>)Al<sub>1.1</sub>O<sub>1.9</sub>を用いて同様に作製したランプの輝度に対して135%であった。また、図4の曲線3に示すように定格電圧での2000時間点灯後の輝度維持率に関しても本発明実施例の蛍光ランプでは93.5%であり、比較として作製した蛍光ランプでは同図の曲線4に示すように前記輝度維持率は87.0%であった。すなわち、本発明による蛍光体を用いたランプでは輝度および輝度維持率の両者で明らかに改善された特性が得られた。

#### 【0014】実施例2

0.05	モル
0.45	モル
0.85	モル
0.05	モル
0.10	モル
7.50	モル
0.015	モル

【0015】この蛍光体をガラス管内面に塗布し、FCL30/28蛍光ランプを作製した。このランプの輝度は、比較として焼成したCe(Mg<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>)Al<sub>1.1</sub>

5

$O_{2.5}$ を用いて同様に作製したランプの輝度に対して105%であった。また、定格電圧での2000時間点灯後の輝度維持率に関しても本発明実施例のランプでは93.5%であり、比較として作製した蛍光ランプでは89.0%であった。すなわち、本発明による蛍光体を用\*

$Gd_2O_3$   
 $CeO_2$   
 $Mg(OH)_2$   
 $BaCO_3$   
 $MnCO_3$   
 $Al_2O_3$   
 $H_3BO_3$

上記原料を用い実施例1と同様の処理により蛍光体を得た。得られた蛍光体の組成は( $Gd_{0.4}Ce_{0.6}$ )( $Mg_{0.75}Ba_{0.10}Mn_{0.15}$ ) $Al_{1.2}O_{2.5}$ であった。この蛍光体をガラス管内面に塗布し、FCL30/28蛍光ランプを作製した。このランプの輝度は、比較として焼成したCe( $Mg_{0.85}Mn_{0.15}$ ) $Al_{1.2}O_{2.5}$ を用いて同様に作製した蛍光ランプの輝度に対して115%であ

った。また、定格電圧での2000時間点灯後の輝度維持率に関しても本発明実施例のランプでは92.5%であり、比較として作製した蛍光ランプでは89.0%であ

った。

【0017】すなわち、本発明にかかる蛍光体を用いた

蛍光ランプでは輝度および輝度維持率の両者で明らかに

改善された特性が得られ、本発明の効果が認められる。

【0018】また、実施例には示していないが、マグネ

シウムの一部をストロンチウムおよびカルシウムで置き

換えた場合にも同様の効果が認められた。

【0019】なお、本発明の蛍光体は前記大型ディス

プレイ用の平面発光形蛍光ランプや高負荷で点灯される一

般照明用の蛍光ランプにおいてのみならず、真空紫外域

の励起を利用する蛍光ランプ分野においてもその効果が

認められるものである。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば3

価のランタンの一部をランタン、イットリウムおよびガ

(4)

特開平4-239588

6

\*いた蛍光ランプでは輝度および輝度維持率の両者で明らかに改善された特性が得られ本発明の効果が認められる。

## 【0016】実施例3

0.20 モル  
 0.60 モル  
 0.75 モル  
 0.10 モル  
 0.15 モル  
 6.00 モル  
 0.003 モル

ドリニウムの中から選ばれる少なくとも一種の元素で置き換えるとともに、2価のマグネシウムの一部をバリウム、ストロンチウムおよびカルシウムの中から選ばれる少なくとも一種の元素で置き換えてあるため、2価のマンガン発光の顕著な向上が認められ、従来の2価のマグネシウムだけの場合に比べて明らかな輝度向上が得られる。また、本発明にかかる蛍光体を蛍光ランプに適用した場合にも前記一般式で示されるように、3価のセリウムの位置を他の希土類元素Lnで置き換えることにより安定化を図っているため、寿命中を通じて輝度低下の少ない特性が得られる。また、本発明にかかる蛍光体を大型ディスプレイ用の平面発光形蛍光ランプや高負荷で点灯される蛍光ランプに適用することにより、その色純度の良好な緑色発光を利用できるものである。

## 【図面の簡単な説明】

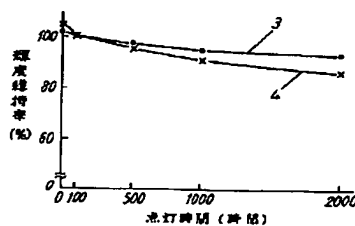
【図1】本発明にかかるアルミン酸塩蛍光体の発光スペクトルを従来のものと比較して示す図

【図2】本発明の実施例1に示した蛍光ランプの色度をx, y色度図上に示す図

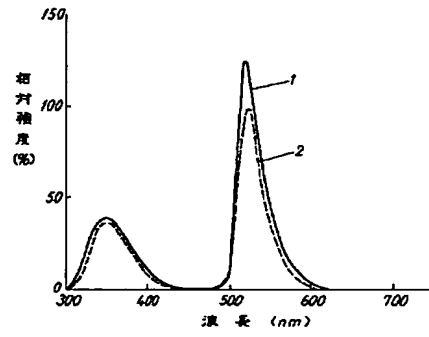
【図3】従来の大型ディスプレイ用に用いられている平面発光形蛍光ランプのB, GおよびRの色度をx, y色度図上に示す図

【図4】本発明の実施例1に示した蛍光ランプの寿命中の輝度維持率を従来のものと比較して示す図

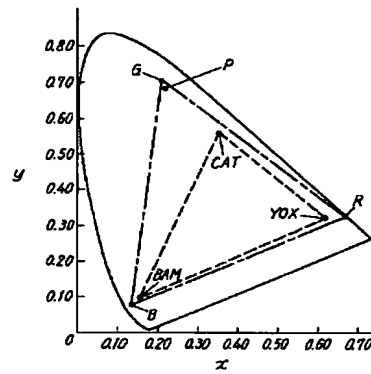
【図4】



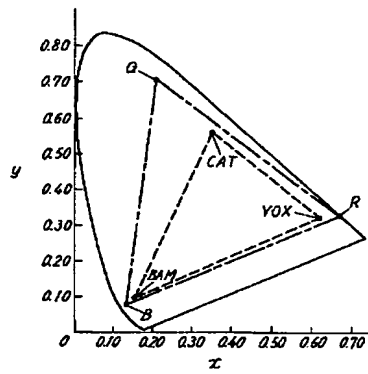
【図1】



【図2】



【図3】



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**